

УДК 536.22

## Корреляция вязкости и теплопроводности n-тетрадекана в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа

**Б.А. Григорьев<sup>1</sup>, И.С. Александров<sup>2\*</sup>, А.А. Герасимов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

<sup>2</sup> Калининградский государственный технический университет, Российская Федерация, 236022, г. Калининград, Советский просп., д. 1

\* E-mail: alexandrov\_kgrd@mail.ru

**Ключевые слова:**

вязкость, теплопроводность, плотность, температура, нормальные алканы.

**Тезисы.** Нормальный тетрадекан является компонентом природного газа и газовых конденсатов, а также входит в состав моторных топлив как моделирующий ингредиент. Кроме этого, указанный n-алкан используется при производстве синтетических жирных кислот, а также в других процессах. Широкое применение n-алканов в промышленности требует наличия достоверных данных об их теплофизических свойствах.

В статье приводятся уравнения, разработанные на основе надежных экспериментальных данных в переменных «температура – плотность» для расчета вязкости и теплопроводности n-тетрадекана и применимые в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа. Для расчета плотности n-тетрадекана использовалось обобщенное фундаментальное уравнение состояния для n-алканов, составленное авторами ранее. Количество слагаемых в корреляционных уравнениях, а также коэффициенты и показатели степени определялись с использованием нелинейной оптимизационной процедуры. Подобный метод разработки уравнений для расчета коэффициентов переноса позволяет находить глобальный минимум оптимизируемого функционала при достаточно ограниченном наборе экспериментальных данных. Различными ограничениями, накладываемыми на поверхность состояния в виде неравенств при оптимизации формы уравнений, контролировались знаки производных вязкости и теплопроводности вдоль линии насыщения, а также вдоль различных изотерм.

Сравнение рассчитанных согласно полученным уравнениям значений вязкости и теплопроводности с имеющимися экспериментальными данными, а также соответствующие расчетные диаграммы состояния позволяют сделать вывод о хороших экстраполяционных возможностях предлагаемых уравнений. Уравнения корректно воспроизводят поверхность состояния и позволяют рассчитывать теплофизические свойства со средней относительной погрешностью (доверительная вероятность 0,95)  $\pm 2\%$  для вязкости и  $\pm 1,5\%$  для теплопроводности.

Нормальный тетрадекан является компонентом природного газа и газовых конденсатов, а также входит в состав моторных топлив как моделирующий ингредиент. Кроме этого, данный n-алкан используется при производстве синтетических жирных кислот, а также в других процессах. Широкое применение n-алканов в промышленности требует наличия достоверных данных об их теплофизических свойствах. Наряду с этим сведения о теплофизических свойствах чистых веществ и их растворов представляют и большой научный интерес.

Надежным источником достоверной информации, в частности, о вязкости и теплопроводности веществ в широкой области параметров состояния является эксперимент. Однако восполнить дефицит экспериментальной информации о теплофизических свойствах углеводородов на основе только опытных данных невозможно по причине ограниченности экспериментальных исследований из-за растущих трудовых и материальных затрат. Один из выходов заключается в развитии исследований, приводящих к созданию универсальных методов расчета теплофизических свойств технически важных углеводородов. Далее в статье представлены уравнения для расчета коэффициентов динамической вязкости и теплопроводности нормального тетрадекана.

### Уравнение состояния

Ранее авторами разработано обобщенное фундаментальное уравнение состояния (ОФУС) для *n*-алканов [1], которое позволяет обрабатывать данные о коэффициентах переноса в переменных «температура – плотность» в диапазоне температур от тройной точки до 700 К и при давлениях до 100 МПа. ОФУС описывает безразмерную свободную энергию Гельмгольца  $a(T, \rho)$  как функцию приведенной температуры  $\tau$  и приведенной плотности  $\delta$ :

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \tag{1}$$

где  $\alpha^0(\tau, \delta)$  – идеальная часть энергии Гельмгольца;  $\alpha^r(\tau, \delta)$  – избыточная часть энергии Гельмгольца;  $\delta = \rho/\rho_r$  и  $\tau = T_r/T$  ( $\rho_r, T_r$  – опорные значения (параметры приведения) плотности  $\rho$  и абсолютной термодинамической температуры  $T$  соответственно, которые, как правило, принимают равными критическим параметрам вещества  $\rho_k, T_k$ );  $R = 8,314472$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Идеальная часть определяется соотношением

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_r^0 \tau}{RT_k} - \frac{s_r^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau, \tag{2}$$

где  $\delta_0 = \rho_0/\rho_k$  – приведенная идеальноегазовая плотность при давлении  $P_0 = 101325$  Па и температуре  $T_0 = 298,15$  К ( $\rho_0$  – плотность идеального газа при  $P_0$  и  $T_0$ );  $\tau_0 = T_k/T_0$ ;  $h_r^0$  – идеальноегазовая энтальпия в опорной точке;  $s_r^0$  – идеальноегазовая энтропия в опорной точке;  $c_p^0$  – изобарная теплоемкость в состоянии идеального газа.

Для описания избыточной (конфигурационной) части использована оптимизированная функциональная форма уравнения, которая применялась для индивидуальных *n*-алканов [2]:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^i \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^i \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}). \tag{3}$$

Коэффициенты  $n_i$  ОФУС определяются следующим соотношением:

$$n_i = c_{1i} + c_{2i} \omega + c_{3i} \omega^{c_{4i}}, \tag{4}$$

где  $\omega$  – фактор ацентричности;  $c_{ji}$  – числовые коэффициенты [1].

Таблица 1

### Показатели степени и коэффициенты уравнения состояния (3) для *n*-тетрадекана

<i>i</i>	$n_i$	$t_i$	$d_i$	$p_i$
1	0,1015886872329·10 <sup>2</sup>	0,686	1	0
2	-0,2639116883937·10 <sup>1</sup>	1,034	1	0
3	-0,1033480014946·10 <sup>2</sup>	0,858	1	0
4	0,3778149713779·10 <sup>-1</sup>	0,832	3	0
5	0,4687429219956·10 <sup>-3</sup>	0,494	7	0
6	-0,2638191738943	1,120	2	0
7	0,1071597917722·10 <sup>1</sup>	1,163	1	1
8	0,1780471923058·10 <sup>1</sup>	2,474	1	1
9	0,3948412668300·10 <sup>1</sup>	1,138	2	1
10	0,4461840394200	0,778	5	1
11	-0,7975118551435	4,555	1	2
12	-0,8031915620998	1,147	1	2
13	-0,3155882260332	4,450	4	2
14	-0,2680280631700·10 <sup>-1</sup>	2,565	2	3

С учетом ранее представленных соотношений [1] критические свойства и фактор ацентричности *n*-тетрадекана составили:  $\omega = 0,6555$ ;  $\rho_k = 1,12092$  моль/л;  $T_k = 692,36$  К; критическое давление  $P_k = 1,599$  МПа. Коэффициенты и показатели степени уравнения (3) для *n*-тетрадекана представлены в табл. 1.

### Уравнение вязкости *n*-тетрадекана

На базе теоретически обоснованного уравнения [3] предлагается новая корреляция, в которой коэффициент динамической вязкости чистого вещества  $\eta$  представлен в виде суммы вязкости разреженного газа и остаточной вязкости:

$$\eta(\rho, T) = \eta^0(T)[1 + B_\eta(T)\rho] + \Delta\eta(\rho, T), \tag{5}$$

где  $\eta^0(T)$  – вязкость разреженного газа при нулевой плотности;  $B_\eta(T)$  – второй вязкостный вириальный коэффициент;  $\Delta\eta(\rho, T)$  – остаточная вязкость плотного флюида.

Вязкость  $\eta^0(T)$ , мкПа·с, определяется по уравнениям

$$\eta^0(T) = \frac{0,021357(MT)^{1/2}}{\sigma^2 s_\eta^*(T^*)}, \tag{6}$$

$$\ln s_\eta^* = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln T^*)^i, \tag{7}$$

где  $M$  – масса киломоля, кг/кмоль;  $T, K$ ;  $\sigma$  – линейный масштабный параметр потенциала Леннарда – Джонса, нм;  $s_\eta^*$  – приведенный эффективный интеграл столкновений, аппрокси-

мированный уравнением (7);  $T^* = k_B T / \varepsilon$  – приведенная температура (где  $\varepsilon/k_B$  – энергетический масштабный параметр потенциала Леннарда – Джонса, К). Масштабные параметры потенциала взаимодействия определялись методом Чанга с соавторами [4]:

$$\sigma = 0,0809V_k^{1/3} \text{ и } \varepsilon/k_B = T_k/1,2593, \quad (8)$$

где  $V_k$  – критический объем, см<sup>3</sup>/моль. Коэффициенты уравнения (7) определены по экспериментальным данным Люстерника, Жданова [5] (табл. 2).

При низкой плотности наблюдается линейная зависимость вязкости от плотности. Температурная зависимость учитывается вириальным коэффициентом  $B_\eta(T)$ , л·моль<sup>-1</sup>, для которого используется теоретически обоснованная корреляция, полученная для леннард-джонсовского флюида [6]:

$$B_\eta(T) = N_A \sigma^3 B_\eta(T^*), \quad (9)$$

где  $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро.

Для расчета температурной зависимости  $B_\eta^*(T^*)$  в диапазоне приведенной температуры  $0,5 \leq T^* \leq 100$  предлагается следующая корреляция (табл. 3) [9]:

$$B_\eta^*(T^*) = \sum_{j=0}^8 b_j (T^*)^j. \quad (10)$$

При повышенной плотности остаточная вязкость описывается слагаемым  $\Delta\eta(\rho, T)$ , которое представляет собой полином от двух пе-

ременных  $\delta$  и  $\tau$  (см. ранее формулу (1)), а также слагаемым, учитывающим функцию свободного объема. Методом пошагового регрессионного анализа получена оптимальная форма уравнения для расчета остаточной вязкости (табл. 4, 5):

$$\Delta\eta(\rho, T) = \sum_{j=2}^3 \sum_{k=1}^2 \alpha_{jk} \frac{\delta^j}{\tau^k} + c_1 \delta \left[ \frac{1}{\delta_0 - \delta} - \frac{1}{\delta_0} \right]. \quad (11)$$

Функция  $\delta_0$  (см. табл. 5) описывается уравнением

$$\delta_0 = c_2 + c_3 \tau^{1/2} + c_4 \tau. \quad (12)$$

Таблица 4

**Значения коэффициентов уравнения (11)**

$j$	$k$	$\alpha_{jk}$
2	1	$-0,21978480 \cdot 10^{-1}$
3	1	$-0,39273840 \cdot 10^{-2}$
2	2	$0,15606571 \cdot 10^{-1}$
3	2	$-0,66286401 \cdot 10^{-2}$

Таблица 5

**Значения коэффициентов уравнения (12)**

$i$	$c_i$
1	0,46933926
2	$0,246606 \cdot 10^1$
3	$0,240890 \cdot 10^1$
4	$-0,512910$

Результаты сравнения экспериментальных данных с расчетными согласно уравнению (5) представлены в табл. 6 и на рис. 1. На рис. 2 показана диаграмма «вязкость – температура», рассчитанная по уравнению (5).

Основу обрабатываемого массива составили экспериментальные данные Керамиди [11], полученные в жидкой фазе на капиллярном вискозиметре с погрешностью 1,5 %.

**Уравнение теплопроводности н-тетрадекана**

Для описания теплопроводности использовалась форма уравнения, предложенная Леммоном и Якобсеном [25]:

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \lambda^{изб}(\delta, \tau) + \lambda^к(\delta, \tau), \quad (13)$$

где  $\lambda^0(T)$  – теплопроводность разреженного газа при нулевой плотности;  $\lambda^{изб}(\delta, \tau)$  – избыточная теплопроводность;  $\lambda^к(\delta, \tau)$  – флуктуационная добавка, учитывающая критическую аномалию теплопроводности.

Таблица 2

**Параметры уравнений (6) и (7) для расчета вязкости разреженного газа**

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$\sigma$ , нм	$\varepsilon/k_B$ , К
0,4217629	-0,6448924	0,09114596	0,77878	549,8

Таблица 3

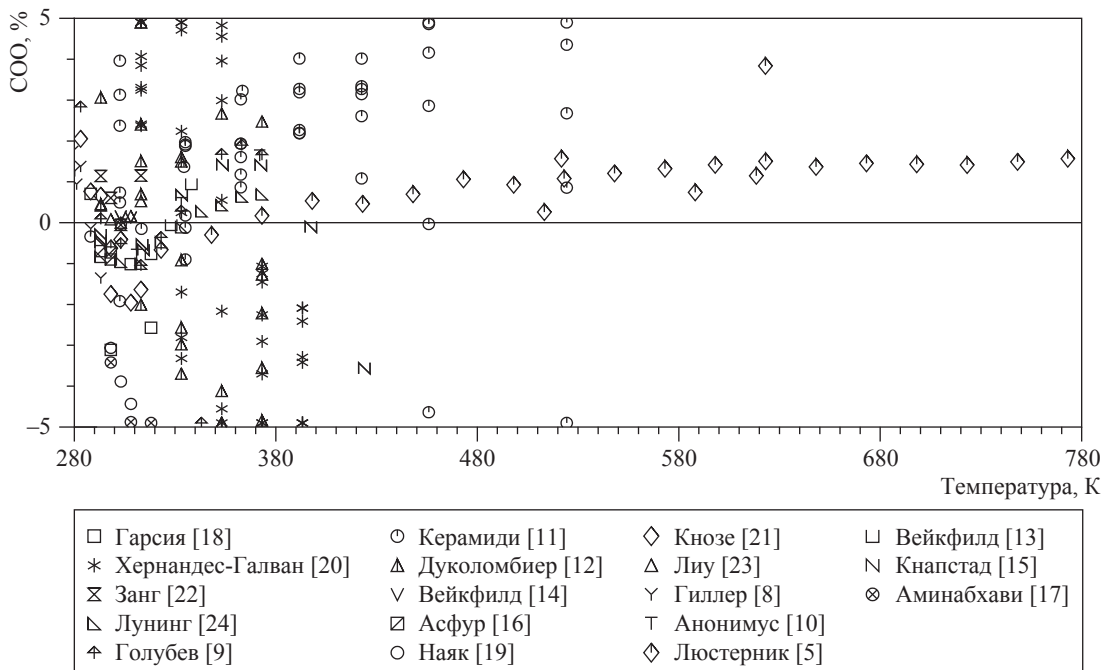
**Значения коэффициентов уравнения (10)**

$j$	$b_j$	$t_j$
0	-19,572881	0,00
1	219,73999	-0,25
2	-1015,3226	-0,50
3	2471,0125	-0,75
4	-3375,1717	-1,00
5	2491,6597	-1,25
6	-787,26086	-1,50
7	14,085455	-2,50
8	-0,34664158	-5,50

Таблица 6

**Результаты сравнения экспериментальных данных о вязкости n-тетрадекана с рассчитанными по уравнению (5) значениями: COO – среднее относительное отклонение**

Год	Источник данных	Число точек	Диапазон параметров эксперимента		COO, %
			T, K	P, МПа	
1949	Гиллер [8]	10	279,15–293,15	0,101	0,732
1964	Голубев [9]	10	283,15–373,15	0,101	1,346
1968	Анонимус [10]	4	293,15–373,15	0,101	0,363
1972	Керамиди [11]	47	288,05–524,41	0,1–49,0	1,908
1973	Люстерник [5]	21	298,15–773,1	0,101	0,111
1986	Дуколомбиер [12]	28	293,15–373,074	0,1–100,0	1,754
1987	Вейкфилд [13]	3	318,15–338,15	0,101	0,555
1988	Вейкфилд [14]	4	303,15–308,15	0,101	0,657
1989	Кнапстад [15]	20	293–423,94	0,101	0,493
1990	Асфур [16]	3	293,15–298,15	0,101	0,405
1994	Аминабхави [17]	3	298,15–318,15	0,101	4,577
2002	Гарсия [18]	4	288,15–318,15	0,101	1,502
2003	Наяк [19]	3	298,15–308,15	0,101	3,283
2007	Хернадес-Галван [20]	40	313,2–393,2	0,69–60,0	3,218
2007	Кнозе [21]	7	283,15–313,15	0,101	0,869
2010	Занг [22]	4	293,15–313,15	0,101	1,074
2014	Лиу [23]	5	293,15–313,15	0,101	0,624
2017	Лунинг [24]	9	293,15–373,15	0,101	0,982



**Рис. 1. Сравнение значений вязкости n-тетрадекана, рассчитанных по уравнению (5), с экспериментальными данными различных авторов**

Теплопроводность разреженного газа Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

$$\lambda^0(T) = N_1 \left[ \frac{\eta^0(T)}{1 \text{ мкПа} \cdot \text{с}} \right] + N_2 \tau^{\tau_2} + N_3 \tau^{\tau_3}, \quad (14)$$

$$\lambda^{\text{изб}}(\delta, \tau) = \sum_{i=4}^n N_i \tau^{\tau_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{\delta_i}). \quad (15)$$

где  $\eta^0(T)$  определяется из уравнений (6), (7).

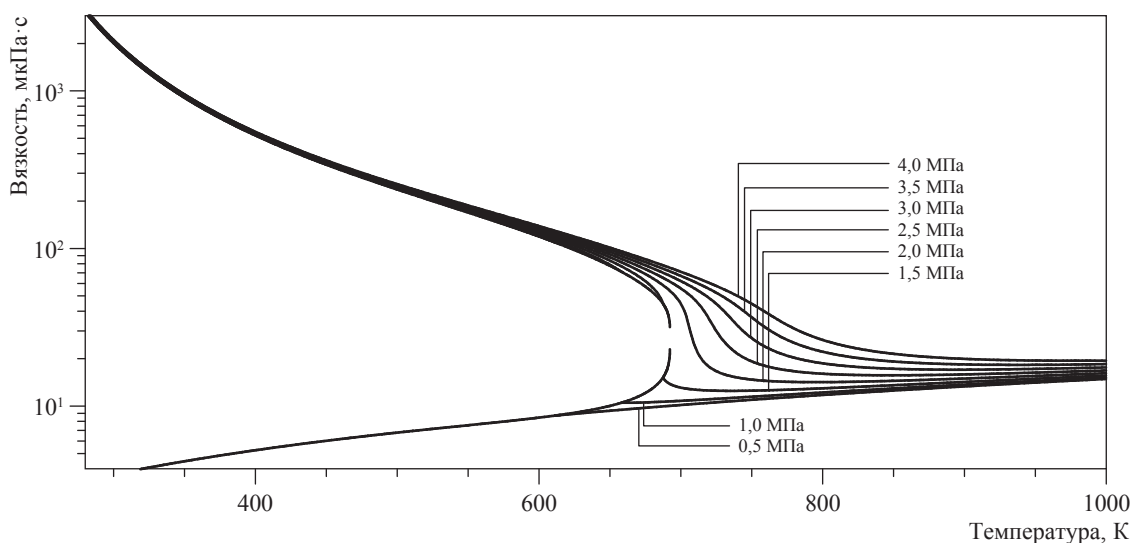


Рис. 2. Диаграмма состояния «вязкость – температура» для н-тетрадекана, рассчитанная по уравнению (5)

Коэффициенты и показатели степени (табл. 7) при температуре и плотности уравнений (14) и (15) подбирали методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге [25]. Данный метод позволяет находить глобальный минимум оптимизируемого функционала при достаточно ограниченном наборе экспериментальных данных. Применялся аддитивный критерий оптимальности – минимизируемый функционал, который образуется путем сложения выходных параметров, преобразованных в безразмерные слагаемые. Для этого вводятся нормирующие множители – весовые коэффициенты. Минимизируемый функционал содержит слагаемые, ответственные за точность аппроксимации экспериментальных данных, а также ограничения, накладываемые в виде неравенств. Ограничения позволяют контролировать знаки производных вдоль различных изолиний и обеспечивают «физиче-

скую» форму поверхности состояния, тем самым улучшая экстраполяционные возможности уравнения. При разработке уравнения контролировались знаки производных вязкости вдоль линии насыщения, а также вдоль различных изотерм.

Для описания критической аномалии теплопроводности Олхови и Зенгерс [26] разработали кроссоверное уравнение, применимое в широкой окрестности критической точки «жидкость – газ»:

$$\lambda^*(\delta, \tau) = \rho c_p \frac{k_B R_0 T}{6\pi \xi \eta(T, \rho)} (\tilde{\Omega} - \tilde{\Omega}_0), \quad (16)$$

где

$$\tilde{\Omega} = \frac{2}{\pi} \left[ \left( \frac{c_p - c_v}{c_p} \right) \tan^{-1} \left( \frac{\xi}{q_D} \right) + \frac{c_v}{c_p} \left( \frac{\xi}{q_D} \right) \right]; \quad (17)$$

$$\tilde{\Omega}_0 = \frac{2}{\pi} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-1}{\left( \frac{\xi}{q_D} \right)^{-1} + \frac{1}{3} \left( \frac{\xi}{q_D} \right)^2 \frac{\rho_k}{\rho}} \right] \right\}. \quad (18)$$

Корреляционная длина  $\xi$  определяется как

$$\xi = \xi_0 \left[ \frac{\tilde{\chi}(T, \rho) - \tilde{\chi}(T_r, \rho) \frac{T_r}{T}}{\Gamma} \right]^{v/\gamma}, \quad (19)$$

где

$$\tilde{\chi}(T, \rho) = \frac{P_k \rho}{\rho_k^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T. \quad (20)$$

Таблица 7

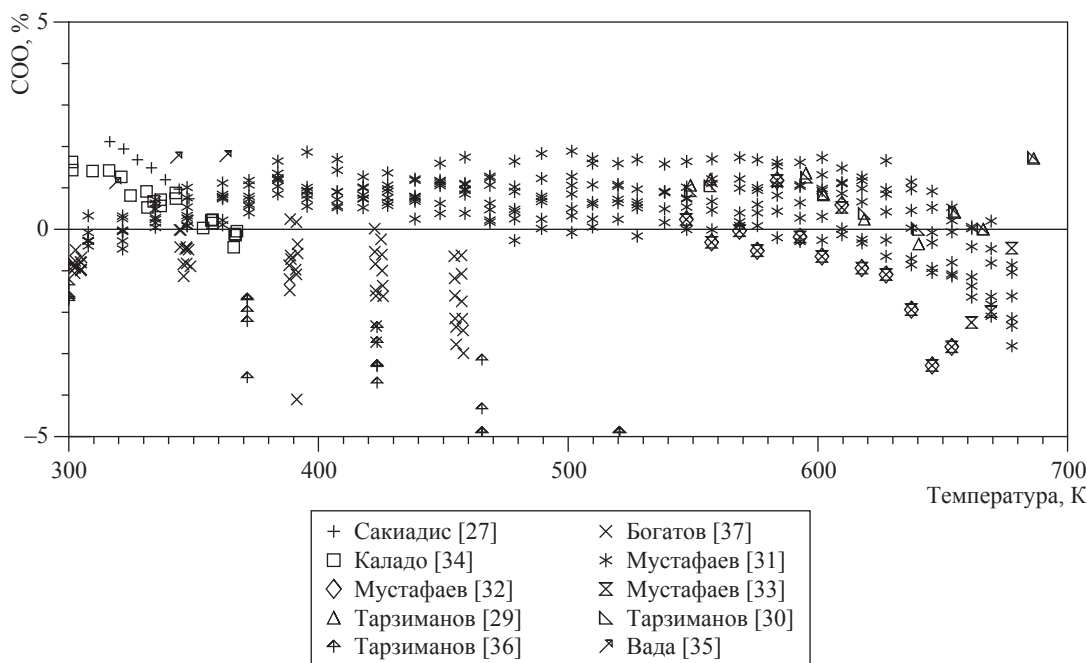
**Коэффициенты и показатели степени уравнений (14) и (15)**

$i$	$N_i$	$t_i$	$d_i$	$l_i$
1	41,21960126	–	–	–
2	–18,52869769	2,29329	–	–
3	23,16821773	2,20827	–	–
4	–0,527026601306·10	–1,23012	1	–
5	0,128232604026·10 <sup>2</sup>	–0,22626	2	–
6	–0,456678504658·10 <sup>–2</sup>	–7,63129	2	1
7	–0,152781494425·10 <sup>2</sup>	–5,06535	7	2
8	0,328024415218·10 <sup>2</sup>	–5,19051	6	2

Таблица 8

**Сравнение экспериментальных данных о теплопроводности n-тетрадекана с рассчитанными по уравнению (13) значениями**

Год	Источник	Число точек	Диапазон параметров эксперимента		COO, %
			T, К	P, МПа	
1957	Сакиадис [27]	7	316,46–348,12	0,101	1,497
1963	Мухамедзянов [28]	10	296,37–456,28	0,101	6,002
1967	Тарзиманов [29]	9	548,98–686,37	0,101	0,781
1970	Тарзиманов [30]	9	548,91–686,3	0,090	0,724
1972	Мустафаев [31]	247	307,79–677,65	0,1–49,0	0,834
1973	Мустафаев [32]	13	547,31–653,61	0,101	1,012
1974	Мустафаев [33]	16	547,31–677,6	0,101	1,149
1983	Каладо [34]	21	301,29–367,29	0,101	0,712
1985	Вада [35]	5	284,25–362,63	0,101	1,251
1990	Тарзиманов [36]	20	300–520	5–50	3,974
1992	Богатов [37]	60	302,68–457,23	0,1–49,13	1,089



**Рис. 3. Сравнение значений теплопроводности n-тетрадекана, рассчитанных по уравнению (13), с экспериментальными данными различных авторов**

В уравнениях (16)–(20):  $R_0 = 1,03$  – универсальная амплитуда;  $\nu = 0,63$ ,  $\gamma = 1,239$  – критические индексы; температура в опорной точке  $T_r = 1,5T_k$ ; параметр обрезания  $q_D = 0,708$  нм; параметры, принятые как константы,  $\xi_0 = 0,194$  нм и  $\Gamma = 0,0496$ . Изобарная  $c_p$  и изохорная  $c_V$  теплоемкости, а также частная производная от плотности по давлению в уравнении (20) определялись по уравнению состояния (1). Поскольку теплопроводность n-тетрадекана не исследована в критической области, то расчет критической аномалии носит оценочный характер и слагает-

мое  $\lambda^*$  в уравнении (13) может не учитываться при расчете теплопроводности вдали – за пределами критической области.

Результаты сравнения экспериментальных данных с расчетами по уравнению (13) представлены в табл. 8 и на рис. 3. На рис. 4 показана диаграмма «теплопроводность – температура» для n-тетрадекана, рассчитанная по уравнению (13). Широкодиапазонные измерения коэффициента теплопроводности n-тетрадекана выполнены Богатовым [37]. В жидкой фазе при температурах до 457 К измерения проводились

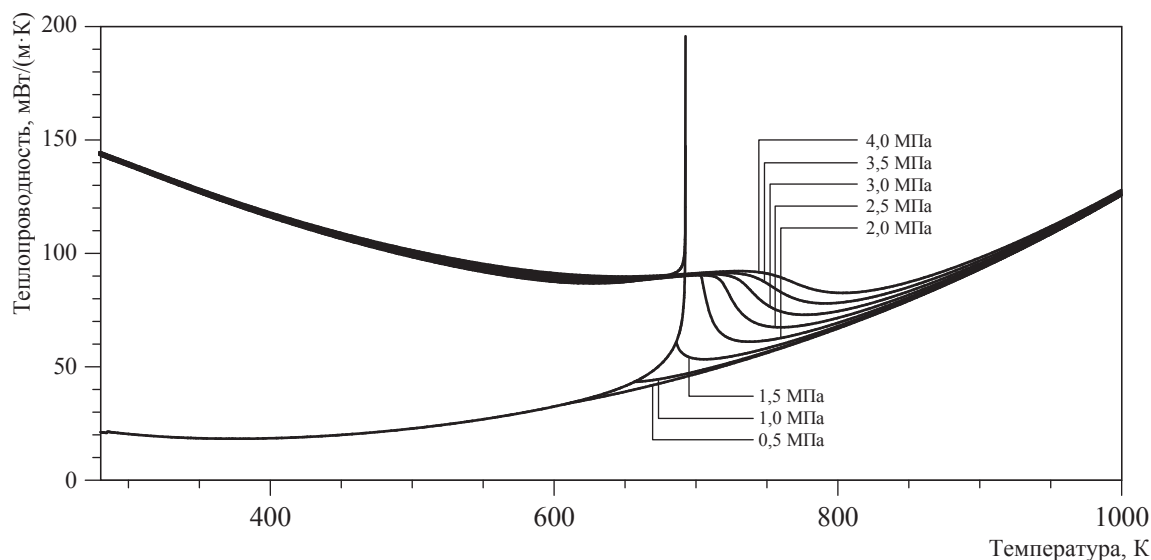


Рис. 4. Диаграмма состояния «теплопроводность – температура» для *n*-тетрадекана, рассчитанная по уравнению (13)

на установке, реализующей стационарный метод нагретой проволоки. Вероятная погрешность отдельного измерения теплопроводности, по оценке автора [37], не превышает 1,5 %. В работе Мустафаева [31] использовался метод монотонного разогрева. Погрешность данных оценивается величиной  $\pm 2,0$  %. Данные остальных авторов, представленных в табл. 8, использовались для оценки точности разработанного уравнения.

Таким образом, в результате обработки имеющихся экспериментальных данных получены интерполяционные уравнения, описывающие коэффициент динамической вязкости и коэффициент теплопроводности *n*-тетрадекана в диапазоне температур от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа с вероятной относительной погрешностью (доверительная вероятность 0,95)  $\pm 2$  % для вязкости и  $\pm 1,5$  % для теплопроводности соответственно.

\*\*\*

### Список литературы

1. Aleksandrov I. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes ( $C_5-C_{50}$ ) / I. Aleksandrov, A. Gerasimov, B. Grigoryev // *Int. J. Thermophys.* – 2013. – V. 34. – P. 1865–1905.
2. Sun L. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application / L. Sun, J.E. Ely // *Fluid Phase Equilibria.* – 2004. – V. 222–223. – P. 107–118.
3. Huber M.L. Transport properties of *n*-dodecane / M.L. Huber, A. Laesecke, R. Perkins // *Energy & Fuels.* – 2004. – V. 18. – P. 968–975.
4. Chung T.H. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties / T.H. Chung, L. Ajlan, L.L. Lee et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1988. – V. 27. – P. 671–679.
5. Люстерник В.Е. Вязкость углеводородов метанового, этиленового и ацетиленового ряда в газовой фазе / В.Е. Люстерник, А.Г. Жданов // *Теплофизические свойства веществ и материалов.* – М.: Изд-во стандартов, 1973. – Вып. 3. – С. 95–114.
6. Reinwater J.C. Second viscosity and thermal-conductivity virial coefficients of gases: extension to low reduced temperature / J.C. Reinwater, D.G. Friend // *Phys. Rev.* – 1987. – V. A36. – P. 4062–4066.
7. Vogel E. Reference correlation of the viscosity of propane / E. Vogel, C. Küchenmeister, E. Bich et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1998. – V. 27. – P. 947–970.
8. Giller E.B. Viscosity of normal paraffins near the freezing point / E.B. Giller, H.G. Drickamer // *Ind. Eng. Chem.* – 1949. – V. 41. – P. 2067.
9. Голубев И.Ф. Вязкость предельных углеводородов / И.Ф. Голубев, Н.А. Агаев. – Баку: Азернешр, 1964. – 161 с.

10. Anonymous R. Properties of hydrocarbon of high molecular weight / R. Anonymous // *Am. Pet. Inst. Res. Proj.* 42. – Pennsylvania: PSU, 1968.
11. Керамиди А.С. Экспериментальное исследование динамической вязкости жидких парафиновых углеводородов и нефтепродуктов: дис. ... канд. тех. наук / А.С. Керамиди; Одесский технологический институт холодильной промышленности. – Одесса, 1972.
12. Ducoulombier D. Pressure (1–1000 bars) and temperature (20–100 degree C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons / D. Ducoulombier, H. Zhou, C. Boned et al. // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90. – P. 1692.
13. Wakefield D.L. Viscosities of nonelectrolyte liquid mixtures. Pt. I: N-hexadecane + n-octane / D.L. Wakefield, K.N. Marsh // *Int. J. Thermophys.* – 1987. – V. 8. – P. 649–662.
14. Wakefield D.L. Viscosities of nonelectrolyte liquid mixtures. Pt. III: Selected binary and quaternary mixtures / D.L. Wakefield // *Int. J. Thermophys.* – 1988. – V. 9. – P. 365–381.
15. Knapstad B. Viscosity of pure hydrocarbons / B. Knapstad, P.A. Skjolsvik, H.A. Oye // *J. Chem. Eng. Data.* – 1989. – V. 34. – P. 37–43.
16. Asfour A.A. Kinematic viscosity-composition data for eight binary systems containing toluene or ethylbenzene and C<sub>8</sub>–C<sub>16</sub> n-alkanes at 293.15 and 298.15 K / A.A. Asfour, M.H. Siddique // *J. Chem. Eng. Data.* – 1990. – V. 35. – P. 199.
17. Aminabhavi T.M. Densities, viscosities, refractive indices, and speeds of sound of the binary mixtures of bis(2-methoxyethyl)ether with nonane, decane, dodecane, tetradecane, and hexadecane at 298.15, 308.15, and 318.15 K / T.M. Aminabhavi, B. Gopalkrishna // *J. Chem. Eng. Data.* – 1994. – V. 39. – P. 529–534.
18. Garcia B. Thermophysical behavior of methylbenzoate + n-alkanes mixed solvents. Application of cubic equations of state and viscosity models / B. Garcia, R. Alcalde, S. Aparicio et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V. 41. – P. 4399–4408.
19. Nayak J.N. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in the binary mixtures of tri-n-butylamine + triethylamine + tetrahydrofuran + tetradecane + tetrachloroethylene + pyridine, or + trichloroethylene at (298.15, 303.15, and 308.15) K / J.N. Nayak, M.I. Aralaguppi, U.S. Toti et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – V. 48. – P. 1483–1488.
20. Hernandez-Galvan M.A. Liquid viscosities of benzene, n-tetradecane, and benzene + n-tetradecane from 313 to 393 K and pressures up to 60 MPa: experiment and modeling / M.A. Hernandez-Galvan, F. Garcia-Sanchez, R. Macias-Salinas // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – V. 262. – P. 51–60.
21. Knothe G. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures / G. Knothe, K.R. Steidley // *Fuel.* – 2007. – V. 86. – P. 2560–2567.
22. Zhang L. Densities and viscosities of binary mixtures of exo-tetrahydrodicyclopentadiene with n-undecane or n-tetradecane at T = (293.15 to 313.15) K / L. Zhang, Y. Guo, H. We et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55. – P. 4108–4113.
23. Liu H. Excess molar volumes and viscosities of binary systems of butylcyclohexane with n-alkanes (C<sub>7</sub> to C<sub>14</sub>) at T = 293.15 K to 313.15 K / H. Liu, L. Zhu // *Chem. Eng. Data.* – 2014. – V. 59. – P. 369–375.
24. Luning Prak D. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, surface tension, and flash point of binary mixtures of butylbenzene + linear alkanes (n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane, or n-heptadecane) at 0.1 MPa / D. Luning Prak, B. Lee, J. Cowart et al. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2017. – V. 62. – P. 169–187.
25. Lemmon E.W. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air / E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen // *Int. Jour. of Thermophysics.* – 2004. – V. 25. – № 1. – P. 21–69.
26. Olchowy G.A. A simplified representation for the thermal conductivity of fluids in the critical region / G.A. Olchowy, J.V.A. Sengers // *Int. J. Thermophys.* – 1989. – V. 10. – P. 417–426.
27. Sakiadis B.C.C. Studies of thermal conductivity of liquids: Pt. III / B.C.C. Sakiadis, J. Coates // *AIChE J.* – 1957. – V. 3. – P. 121.
28. Мухамедзянов Г.К., Усманов А.Г., Тарзиманов А.А. // *Известия вузов. Нефть и газ.* – 1963. – № 6. – С. 75–79.
29. Тарзиманов А.А. Экспериментальное исследование теплопроводности паров нормальных углеводородов при температурах до 40 °С / А.А. Тарзиманов, В.Е. Маширов // *Теплоэнергетика.* – 1967. – № 12. – С. 67–69.
30. Тарзиманов А.А. Экспериментальное определение коэффициента теплопроводности паров n-алканов, спиртов и кислот / А.А. Тарзиманов, В.Е. Маширов // *Теплофизические свойства веществ и материалов.* – 1970. – Вып. 2. – С. 183–193.
31. Мустафаев Р.А. // *Известия вузов. Нефть и газ.* – 1972. – № 15. – С. 20–32.
32. Мустафаев Р.А. // *Известия вузов. Нефть и газ.* – 1973. – № 16. – С. 71–74.



33. Мустафаев Р.А. Экспериментальное исследование теплопроводности углеводородов в жидкой и паровой фазах / Р.А. Мустафаев // ТВТ. – 1974. – № 12. – С. 883–887.
34. Calado J.C.G. Thermal conductivity of five hydrocarbons along the saturation line / J.C.G. Calado, J.M.N.A. Fareleira, C.A. Nieto de Castro // Int. J. Thermophys. – 1983. – V. 4. – P. 193–208.
35. Wada Y. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures / Y. Wada, Y. Nagasaka, A. Nagashima // Int. J. Thermophys. – 1985. – V. 6. – P. 251–265.
36. Тарзиманов А.А. Теплопроводность жидких n-алканов и 1-алкенов, не искаженная радиационным переносом энергии / А.А. Тарзиманов, Р.А. Шарафутдинов, Ф.Р. Габитов // Инженерно-физический журнал. – 1990. – № 59. – С. 662–667.
37. Богатов Г.Ф. Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: дис. ... д-ра тех. наук: 01.04.14 – Теплофизика и молекулярная физика / Г.Ф. Богатов. – Грозный: ГНИ, 1992. – 424 с.

## Correlation of viscosity and thermal conductivity of n-tetradecane over a temperature range from the triple point to 700 K with pressures up to 100 MPa

B.A. Grigoryev<sup>1</sup>, I.S. Aleksandrov<sup>2\*</sup>, A.A. Gerasimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Est. 15, Proyektiruemyy proezd # 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

<sup>2</sup> Kaliningrad State Technical University, Bld. 1, Sovetskiy prospekt, Kaliningrad, 236022, Russian Federation

\* E-mail: alexandrov\_kgrd@mail.ru

**Abstract.** The normal tetradecane is a component of natural gas and gas condensates, and a part of motor fuels acting there as a modeling ingredient. Additionally, this substance is used in production of synthetic fatty acids, as well as in other processes. The widespread use of n-alkanes in industry requires a reliable data on their thermophysical properties.

The paper reveals equations of viscosity and thermal conductivity of n-tetradecane, which were developed in the “temperature–density” variables on the basis of the reliable experimental data. The suggested equations are applicable over a temperature range from the triple point to 700 K and at pressures up to 100 MPa. For density calculation the generalized fundamental equation of state for n-alkanes developed by the authors earlier was used. The coefficients, exponents and the number of terms in the correlating equations are determined using a non-linear optimization procedure. An applied method allows for finding the global minimum of the optimized functional for a limited set of experimental data. During the fitting of the equations, the signs of viscosity and thermal conductivity derivatives along the saturation line and different isotherms were monitored. This was realized by applying various constraints that were imposed on the state surface in the form of inequalities during the optimization procedure.

The paper presents results of comparison with available experimental data, as well as state diagrams calculated on the basis of mentioned equations. The diagrams show good extrapolation behavior of the suggested equations and correctness in reproduction of the state surface. Estimated uncertainties calculated using the new equation do not exceed 2 % in respect to viscosity, and 1,5 % regarding thermal conductivity.

**Keywords:** viscosity, thermal conductivity, density, temperature, normal alkanes.

### References

1. ALEKSANDROV, I., A. GERASIMOV, B. GRIGORYEV. Generalized fundamental equation of state for the normal alkanes (C<sub>5</sub>–C<sub>50</sub>). *Int. J. Thermophys.* 2013, vol. 34, pp. 1865–1905. ISSN 0195-928X.
2. SUN, L. and J.E. ELY. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application. *Fluid Phase Equilibria.* 2004, vol. 222–223, pp. 107–118. ISSN 0378-3812.
3. HUBER, M.L., A. LAESECKE, and R. PERKINS. Transport properties of n-dodecane. *Energy & Fuels*, 2004, vol. 18, pp. 968–975. ISSN 0887-0624.
4. CHUNG, T.H., L. AJLAN, L.L. LEE et al. Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, vol. 27, pp. 671–679. ISSN 0888-5885.
5. LYUSTERNIK, V.Ye. and A.G. ZHDANOV. Viscosity of hydrocarbons within methane, ethylene and acetylene families being in gas phase [Vyazkost uglevodorodov metanovogo, etilenovogo i atsetilenovogo ryada v gazovoy faze]. *Teplofizicheskiye svoystva veshchestv i materialov.* Moscow: Izdatelstvo standartov, 1973, iss. 3, pp. 95–114. (Russ.).

6. REINWATER, J.C. and D.G. FRIEND. Second viscosity and thermal-conductivity virial coefficients of gases: Extension to low reduced temperature. *Phys. Rev.* 1987, vol. A36, pp. 4062–4066. ISSN 1050-2947.
7. VOGEL, E., C. KÜCHENMAISTER, E. BICH et al. Reference correlation of the viscosity of propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998, vol. 27, pp. 947–970. ISSN 1529-7845.
8. GILLER, E.B. and H.G. DRICKAMER. Viscosity of normal paraffins near the freezing point. *Ind. Eng. Chem.* 1949, vol. 41, pp. 2067. ISSN 0888-5885.
9. GOLUBEV, I.F. and N.A. AGAYEV. *Viscosity of saturates* [Vyazkost predelnykh uglevodorodov]. Baku: Azerneshr, 1964. (Russ.).
10. ANONYMOUS, R. Properties of hydrocarbon of high molecular weight. In: *Am. Pet. Inst. Res. Proj. 42.* Pennsylvania: PSU, 1968.
11. KERAMIDI, A.S. *Experimental research of dynamic viscosity of liquid paraffins and petroleum products* [Eksperimentalnoye issledovaniye dinamicheskoy vyazkosti zhidkikh parafinovykh uglevodorodov i nefteproduktov]. Cand. of Sci. (Eng.) thesis. Odessa technological institute for refrigeration industry, 1972. (Russ.).
12. DUCOULOMBIER, D., H. ZHOU, C. BONED et al. Pressure (1–1000 bars) and temperature (20–100 degree C) dependence of the viscosity of liquid hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* 1986, vol. 90, pp. 1692. ISSN 1089-5639.
13. WAKEFIELD, D.L. and K.N. MARSH. Viscosities of nonelectrolyte liquid mixtures. Pt. I: N-hexadecane + n-octane. *Int. J. Thermophys.* 1987, vol. 8, pp. 649–662. ISSN 0195-928X.
14. WAKEFIELD, D.L. Viscosities of nonelectrolyte liquid mixtures. Pt. III: Selected binary and quaternary mixtures. *Int. J. Thermophys.* 1988, vol. 9, pp. P. 365–381. ISSN 0195-928X
15. KNAPSTAD, B., P.A. SKJOLSVIK, H.A. OYE. Viscosity of pure hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data.* 1989, vol. 34, pp. 37–43. ISSN 0021-9568.
16. ASFOUR, A.A. and M.H. SIDDIQUE. Kinematic viscosity-composition data for eight binary systems containing toluene or ethylbenzene and C<sub>8</sub>–C<sub>16</sub> n-alkanes at 293.15 and 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1990, vol. 35, pp. 199. ISSN 0021-9568.
17. AMINABHAVI, T.M. and B. GOPALKRISHNA. Densities, viscosities, refractive indices, and speeds of sound of the binary mixtures of bis(2-methoxyethyl)ether with nonane, decane, dodecane, tetradecane, and hexadecane at 298.15, 308.15, and 318.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1994, vol. 39, pp. 529–534. ISSN 0021-9568.
18. GARCIA, B., R. ALCALDE, S. APARICIO et al. Thermophysical behavior of methylbenzoate + n-alkanes mixed solvents. Application of cubic equations of state and viscosity models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, vol. 41, pp. 4399–4408. ISSN 1520-5045.
19. NAYAK, J.N., M.I. ARALAGUPPI, U.S. TOTI et al. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in the binary mixtures of tri-n-butylamine + triethylamine + tetrahydrofuran + tetradecane + tetrachloroethylene + pyridine, or + trichloroethylene at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2003, vol. 48, pp. 1483–1488. ISSN 0021-9568.
20. HERNANDEZ-GALVAN, M.A., F. GARCIA-SANCHEZ, R. MACIAS-SALINAS. Liquid viscosities of benzene, n-tetradecane, and benzene + n-tetradecane from 313 to 393 K and pressures up to 60 MPa: experiment and modeling. *Fluid Phase Equilibria.* 2007, vol. 262, pp. 51–60. ISSN 0378-3812.
21. KNOTHE, G. and K.R. STEIDLEY. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel.* 2007, vol. 86, pp. 2560–2567. ISSN 0016-2361.
22. ZHANG, L., GUO, H. WE et al. Densities and viscosities of binary mixtures of exo-tetrahydrodicyclopentadiene with n-undecane or n-tetradecane at T = (293.15 to 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data.* 2010, vol. 55, pp. 4108–4113. ISSN 0021-9568.
23. LIU, H. and L. ZHU. Excess molar volumes and viscosities of binary systems of butylcyclohexane with n-alkanes (C<sub>7</sub> to C<sub>14</sub>) at T = 293.15 K to 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2014, vol. 59, pp. 369–375. ISSN 0021-9568.
24. LUNING PRAK, D., B. LEE, J. COWART et al. Density, viscosity, speed of sound, bulk modulus, surface tension, and flash point of binary mixtures of butylbenzene + linear alkanes (n-decane, n-dodecane, n-tetradecane, n-hexadecane, or n-heptadecane) at 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2017, vol. 62, pp. 169–187. ISSN 0021-9568.
25. LEMMON, E.W. and R.T. JACOBSEN. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air. *Int. Jour. of Thermophys.* 2004, vol. 25, no. 1, pp. 21–69. ISSN 0195-928X.
26. OLCHOWY, G.A. and J.V.A. SENGERS. A simplified representation for the thermal conductivity of fluids in the critical region. *Int. J. Thermophys.* 1989, vol. 10, pp. 417–426. ISSN 0195-928X.
27. SAKIADIS, B.C.C. and J. COATES. Studies of thermal conductivity of liquids: Pt. III. *AIChE J.* 1957, vol. 3, pp. 121. ISSN 0001-1541.
28. MUKHAMEDZYANOV, G.K., A.G. USMANOV, A.A. TARZIMANOV. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz.* 1963, no. 6, pp. 75–79. ISSN 0445-0108. (Russ.).
29. TARZIMANOV, A.A. and V.Ye. MASHIROV. Experimental study of heat conductivity of n-hydrocarbons' vapors at temperatures up to 40°C [Eksperimentalnoye issledovaniye parov normalnykh uglevodorodov pri temperaturakh do 40 °C]. *Teploenergetika.* 1967, no. 12, pp. 67–69. ISSN 0040-3636. (Russ.).

30. TARZIMANOV, A.A. and V.Ye. MASHIROV. Test determination of heat-conductivity factor for n-alkane, spirit and acid vapors [Eksperimentalnoye opredeleniye koeffitsienta teploprovodnosti parvo n-alkanov, spirtov i kislot]. *Teplofizicheskiye svoystva veshchestv i materialov*. 1970, iss. 2, pp. 183–193. (Russ.).
31. MUSTAFAYEV, R.A. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz*. 1972, no. 15, pp. 20–32. ISSN 0445-0108. (Russ.).
32. MUSTAFAYEV, R.A. *Izvestiya vuzov. Neft i gaz*. 1973, no. 16, pp. 71–74. ISSN 0445-0108. (Russ.).
33. MUSTAFAYEV, R.A. Experimental study of heat conductivity for hydrocarbons in fluidal and vapor states [Eksperimentalnoye issledovaniye teploprovodnosti uglevodorodov v zhidkoy i parovoy fazakh]. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1974, no. 12, pp. 883–887. ISSN 0040-3644. (Russ.).
34. CALADO, J.C.G., J.M.N.A. FARELEIRA, C.A. NIETO DE CASTRO. Thermal conductivity of five hydrocarbons along the saturation line. *Int. J. Thermophys.* 1983, vol. 4, pp. 193–208. ISSN 0195-928X.
35. WADA, Y., Y. NAGASAKA, A. NAGASHIMA. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures. *Int. J. Thermophys.* 1985, vol. 6, pp. 251–265. ISSN 0195-928X.
36. TARZIMANOV, A.A., R.A. SHARAFUTDINOV, F.R. GABITOV. Heat conductivity of liquid n-alkanes and 1-alkens doesn't distorted by radiative energy transfer [Teploprovodnost zhidkikh n-alkanov i 1-alkenov, ne iskazhennaya radiatsionnym perenosom energii]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal*. 1990, no. 59, pp. 662–667. ISSN 0021-0285. (Russ.).
37. BOGATOV, G.F. *Heat conductivity of individual hydrocarbons and petroleum products in liquid state* [Teploprovodnost individualnykh uglevodorodov i nefteproduktov v zhidkom sostoyanii]. Dr. of Sci. (Eng.) thesis. Groznyy Petroleum Institute, 1992. (Russ.).